

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(11) DE 3510416 A1

(51) Int. CL 4:  
C07F 9/53

DE 3510416 A1

(21) Patentzeichen: P 3510416.3  
(22) Anmeldetag: 22. 3. 85  
(43) Offenlegungstag: 25. 9. 86

(71) Anmelder:  
Röhm GmbH, 6100 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:  
Riemann, Achim, Dipl.-Chem. Dr., 3550 Marburg, DE  
Ude, Werner, Dipl.-Ing. Dr., 6100 Darmstadt, DE

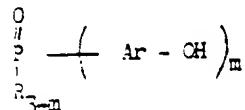
RECEIVED

DEC 17 2001

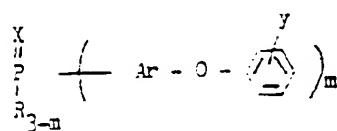
LARRY D. TIMBERLAKE

(54) Verfahren zur Herstellung von p-Hydroxiarylphosphinoxiden

Herstellung von p-Hydroxiarylphosphinoxiden der allgemeinen Formel



durch Erhitzen von phosphororganischen Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei X = S oder O,  
mit anorganischen Basen auf Temperaturen über 200°C.

DE 3510416 A1

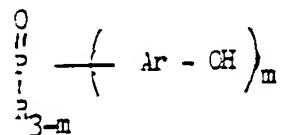
Verfahren zur Herstellung von p-Hydroxiarylphosphinoxiden

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von p-Hydroxiarylphosphinoxiden der allgemeinen Formel

10



15

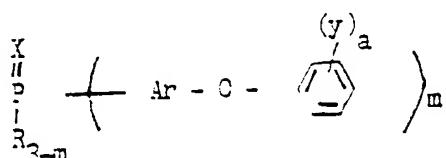
worin Ar Arylenreste, R gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylreste und m die Zahl 1 oder 2 oder 3 bedeuten,

dadurch gekennzeichnet,

20

daß man phosphororganische Verbindungen der allgemeinen Formel

25



30

worin Ar, R und m die angegebene Bedeutung haben, y ein elektronenanziehender Substituent und a = 0 oder 1 ist, und X für Schwefel oder Sauerstoff steht, mit anorganischen Basen auf eine Temperatur über 200°C erhitzt und das p-Hydroxiarylphosphinoxid aus dem erhaltenen Salz dieser Verbindung mit Säure freisetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung mit Verbindungen durchgeführt wird, in denen Ar ein Phenylrest und R ein gegebenenfalls substituierter Phenylrest ist.

5

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung mit Verbindungen durchgeführt wird, in denen Ar ein Phenylrest und R ein gegebenenfalls substituierter niederer Alkylrest ist.

10

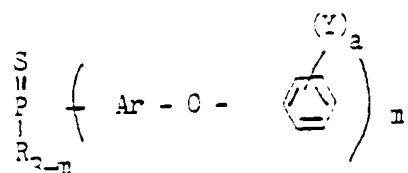
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganischen Basen Hydroxide von Alkalien und Erdalkalien sind.

15

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure zur Freisetzung des p-Hydroxyarylphosphinoxids aus ihrem Salz eine Mineralsäure ist.

20

6. Tertiäre Arylphosphinsulfide der Formel



25

worin Ar Arylenreste, R gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylreste, Y elektronenanziehende Substituenten, a die Zahl 0 oder 1 und n die Zahl 1 oder 2 oder 3 bedeuten.

30

7. Tertiäres Arylphosphinsulfid nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es Bis-(*p*-phenoxyphenyl)phenylphosphinsulfid ist.

5 8. Tertiäres Arylphosphinsulfid nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es Tris-(*p*-phenoxyphenyl)phosphinsulfid ist.

10

15

20

25

30

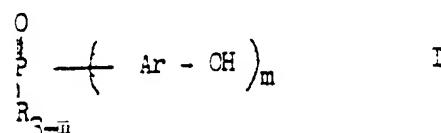
## Verfahren zur Herstellung von p-Hydroxyarylphosphinoxiden

## Gebiet der Erfindung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
o-Hydroxyarylphosphinoxiden der allgemeinen Formel I

10



15

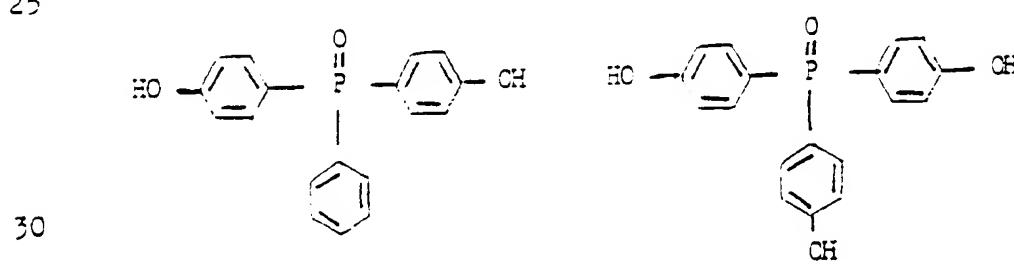
worin Ar Arylen-, insbesondere Phenylresten,  
 R ein gegebenenfalls substituierter Alkyl- oder  
 Arylrest, insbesondere Methyl oder Phenyl,  
 m die Zahl 1 oder 2 oder 3 ist.

## Stand der Technik

20

Beispiele von p-hydroxyarylphosphinoxiden sind Bis(p-hydroxyphenyl)phenyl-phosphinoxid (II), Tris(p-hydroxiphenyl)phosphinoxid (III) und Bis(p-hydroxiphenyl)methylphosphinoxid (IV) mit den Formeln

25

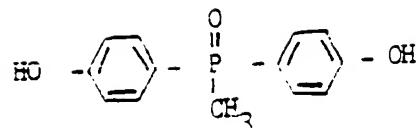


30

2

三

- 2 -



5

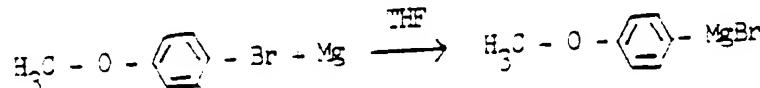
IV

Die Hydroxiphenylphosphinoxide werden u.a. als Zwischenprodukte, so z.B. bei der Herstellung von Polymeren, die als schwer- oder unbrennbare, hochtemperaturbeständige Kunststoffe mit hoher Erweichungstemperatur Interesse finden, eingesetzt.

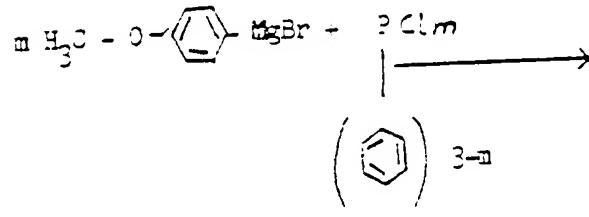
10

Die Herstellung von mehrfunktionellen p-Hydroxiphenylphosphinoxiden, die insbesondere für die genannte Polymerenherstellung Ausgangsverbindungen sind, ist bisher nur mit Hilfe der Grignard-Reaktion bekannt und möglich. Senear, Valient und Wirth, J.Org.Chem., 25 (1960), Seiten 2001-2006, beschreiben u.a. die Synthese der Verbindungen II und III nach dem Schema:

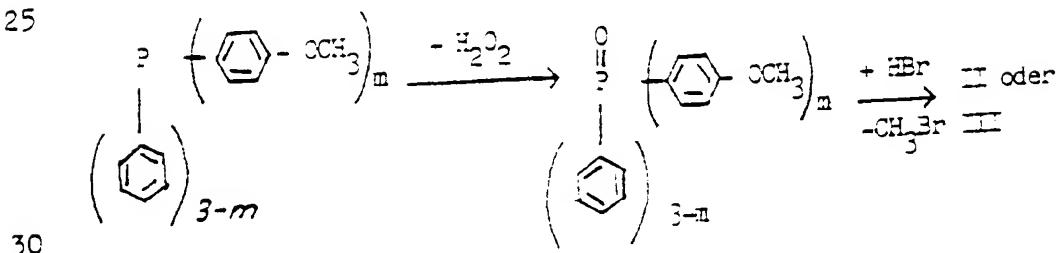
15



20



25



30

- 3 -

Auch die von Hashimoto, Furukawa und Kondo, Kobunshi Kagaku, Eng. Ed., Vol. 2, Nr. 9, 1973, Seiten 326-327 (Ref.: C.A. 80, 96 460), angegebene Synthese der Verbindung IV läuft mit Hilfe der Grignard-Reaktion von Phosphortrichlorid aus in einer vielstufigen Arbeitsweise ab.

Die Grignard-Reaktion ist für die technische Herstellung von p-Hydroxiphenylphosphinoxiden, sowohl aus Gründen der Notwendigkeit des Einsatzes teurer Bromverbindungen und anderer teurer Hilfschemikalien, als auch wegen der nicht einfachen Reaktionsführung, ungeeignet. Aus den Angaben von Senear et al. errechnet sich außerdem, daß die Gesamtausbeuten der Verbindungen II und III nach der mehrstufigen Synthese deutlich unter 50 % d.Th. liegen. So ergibt sich nach den günstigsten Herstellungsvarianten für Bis(p-hydroxiphenyl)phenylphosphinoxid eine Ausbeute von 46,2 % und für Tris(p-hydroxiphenyl)phosphinoxid eine solche von 33,5 %.

#### Aufgabe und Lösung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von p-Hydroxyarylphosphinoxiden der Struktur



worin Ar Arylen, insbesondere Phenyl oder 1,4- bzw. 1,3-Naphthylen, die gegebenenfalls noch einen oder zwei Substituenten, wie Alkyl, insbesondere

30

- \* -

Methyl, enthalten können,

R Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, die geradkettig oder verzweigt und auch ungesättigt oder substituiert sein können, insbesondere solche mit 1 bis 4 C-Atomen, wie z.B. Methyl, Athyl, tert.-Butyl,

5

Allyl, Chlormethyl oder

R Cycloalkyl, wie z.B. Cyclohexyl, Cyclopentyl, oder

R Aralkyl, wie Benzyl, oder

10

R Aryl, wie beispielsweise Phenyl, Tolyl, Xylyl oder 1- bzw. 2-Naphtyl, das noch einen oder zwei Substituenten, insbesondere Alkyl, wie z.B. Methyl

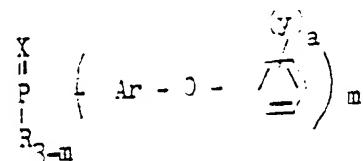
tragen kann und

m die Zahl 1, oder 2 oder 3 bedeuten, zu finden, das gestattet diese Verbindungen in hoher Ausbeute, in einem technisch gut beherrschbaren Verfahren und auf wirtschaftliche Art und Weise zu erhalten, so daß z.B. die mehrfunktionellen p-Hydroxiderivate für die Herstellung preiswerter schwer- bis unbrennbarer, hochtemperaturbeständiger Kunststoffe zur Verfügung stehen.

20

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß p-Phenoxyarylphosphinsulfide und/oder p-Phenoxyarylphosphinoxide bei Temperaturen über 200°C mit anorganischen Basen, z.B. Alkalibydroxiden, umgesetzt, und die dabei entstandenen p-Hydroxyarylpnophinoxide, nach Ansäuerung der aus den Umsetzungsgerüsten hergestellten wässrigen Lösungen, isoliert werden. Überraschenderweise gelingt es in glatter Reaktion die Hydroxylgruppe mit dem billigen Agent NaCH einzuführen, wenn man Phenoxyarylphosphin-Verbindungen der Struktur V

25



V

- 5 -

wobei X = S oder O,

Ar und R die oben angegebenen Bedeutungen haben, und Y ein elektronenanziehender Substituent, der Aromaten für eine nucleophile Substitution aktiviert, wie

5 z.B Cl, NO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H (s. dazu J. March, Advanced Organic Chemistry, S. 592; McGraw Hill, 1977) ist, und

a = 0 oder 1 und

m = 1 oder 2 oder 3 sein können,

10 einer Natriumhydroxidschmelze unterwirft, wobei das gegebenenfalls substituierte Phenolat abgespalten wird und dieses dann durch die Hydroxigruppe substituiert wird. Diese glatte Überführung ist umso überraschender, als nach Horner, Hoffmann und Wippel, Ber. 91, 64-65 (1958), tertiäre Phosphinoxide praktisch unter den gleichen Reaktionsbedingungen in Ausbeuten von 80 bis 100 % unter Abspaltung eines organischen Kohlenwasserstoffrestes zu Phosphinsäuren umgesetzt werden.

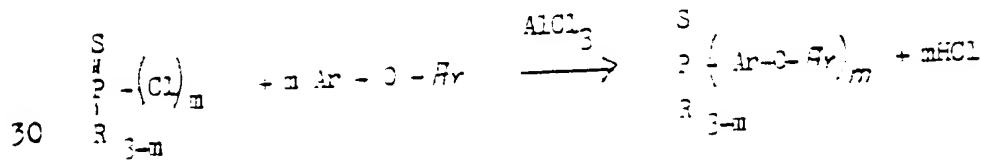
20 Bei dem erfundungsgemäßen Vorgehen wird ebenfalls die Phosphinsulfidgruppe in die gewünschte Phosphinoxidstruktur überführt. Möglicherweise wird bei der Reaktionsführung zunächst der Schwefel am Phosphor gegen Sauerstoff ausgetauscht, so daß die Substitution der Phenolatgruppe durch die Hydroxigruppe eine Reaktion ist, die an der Phosphinoxidstruktur abläuft. Jedoch können beide Substitutionen, nämlich die Substitution des Schwefels durch Sauerstoff und die Substitution der Phenolatgruppe durch Hydroxid, mechanistisch gesehen, auch gleichzeitig erfolgen.

- 3 -

Die als Ausgangsprodukte verwendeten Phenoxyarylphosphin-sulfide

der Struktur V sind nicht bekannt, lassen sich jedoch durch Umsetzung von Phosphorhalogensulfiden mit, gegebenenfalls substituierten, Phenylaryläthern in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren nach analoger Vorgehensweise, wie von Maier in Helv. 47 (1964), 120-132, beschrieben, herstellen.

Als Phosphorhalogensulfide werden bevorzugt die billigen und reaktionsfähigen Chlorverbindungen, z.B. Monochloridophenylphosphinsulfid, Dichlorphenylphosphinsulfid, Dichlormethylphosphinsulfid, Trichlorphosphinsulfid, eingesetzt. Die gegebenenfalls weitere, Arylierung dieser Phosphorhalogensulfide mit Arylphenyläthern, und hier insbesondere mit dem preiswerten Diphenylether oder mit monosubstituierten Diphenylethern, wobei die Substituenten insbesondere elektronenziehende, wie z.B. Nitro- oder Halogen- oder  $\text{SO}_3^{\text{H}}$ -Gruppen, sind, wird ebenfalls nach der von Maier beschriebenen Methode zu den für die erfundungsgemäße Reaktion benötigten Ausgangsprodukten durchgeführt. Als Friedel-Crafts-Katalysatoren für die Durchführung der Arylierung werden z.B.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ ,  $\text{AlBr}_3$  und vor allem  $\text{AlCl}_3$  verwendet. Ausbeute und Reinheit des Reaktionsprodukts hängen stark vom angewandten Molverhältnis der Reaktionspartner, sowie von der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit ab. Die Herstellung der Ausgangsprodukte für die Durchführung der erfundungsgemäßen Reaktion erfolgt nach der Gleichung:



- 2 -

Reaktionsbedingungen und Durchführung der Arylierung sind im Beispiel "Herstellung von Bis(p-phenoxyphenyl)phenylphosphinoxid als Ausgangsverbindung" beschrieben.

Danach können Phenoxyarylphosphinsulfide hergestellt

5 werden, bei denen R Alkylgruppen, wie z.B. Methyl, Äthyl, oder substituierte Alkylgruppen, wie Chloromethyl, sind. Weiter sind auf diese Weise solche Phenoxyarylphosphinsulfide zugänglich, die als Substituenten R Aralkylgruppen, z.B. Benzyl und Arylgruppen, insbesondere Phenyl und Toly1, besitzen.

#### Vorteile der Erfindung

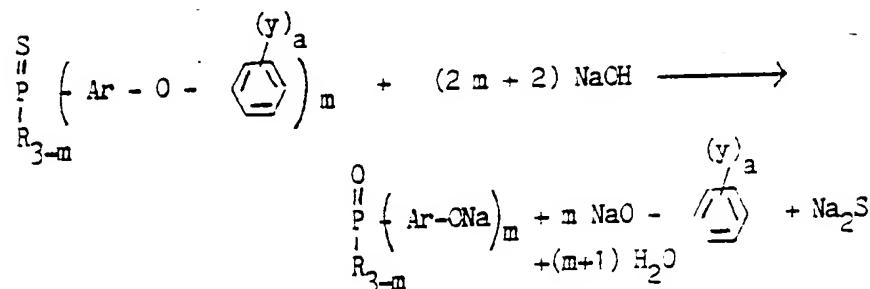
Gegenüber dem Stand der Technik weist das erfindungsgemäße Verfahren einschließlich des Vorgehens bei der Herstellung der Ausgangsverbindungen, sowohl wirtschaftliche als auch chemisch-technische Vorteile auf. Zum Beispiel ist Diphenyläther im Vergleich zu Anisol eine preiswerte Chemikalie, die nicht wie diese über die teure und aufwendige 10 Grignard-Reaktion an den Phosphor gebunden werden muß. Weiter ist die Überführung des Arylätherphosphinsulfides durch Ätherspaltung in das Hydroxiderivat bei gleichzeitigem Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff mit billigen anorganischen Basen reaktionstechnisch einfacher durchführbar, als die Oxidation mit  $H_2O_2$  und die Methylätherspaltung mit teurer und korrosiver Bromwasserstoffsäure. Wie aus den Beispielen hervorgeht, fällt z.B. Bis(p-hydroxyphenyl)-phenylphosphinoxid (II) nach der Friedel-Crafts-Reaktion, der erfindungsgemäßen Ätherspaltung mit gleichzeitiger 15 Überführung des Phosphinsulfids in das Phosphinoxid durch Alkali und der Isolierung in hohen Gesamtausbeuten an. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich die Hydroxiarylphosphinoide in fast quantitativer Ausbeute 20 25 30 herstellen.

- 8 -

Ausführung der Erfindung

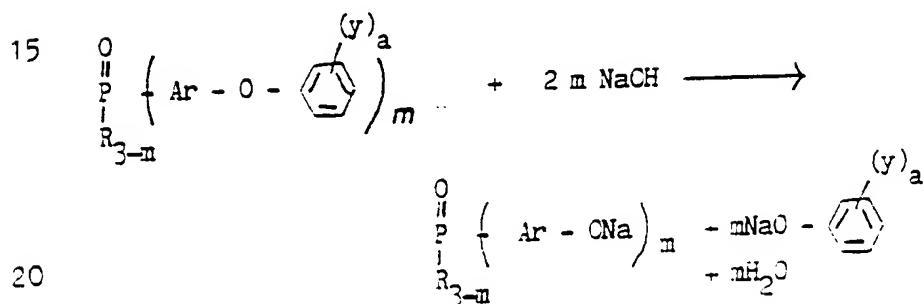
Die Reaktion gemäß der Erfindung verläuft beispielsweise nach folgendem Schema:

5

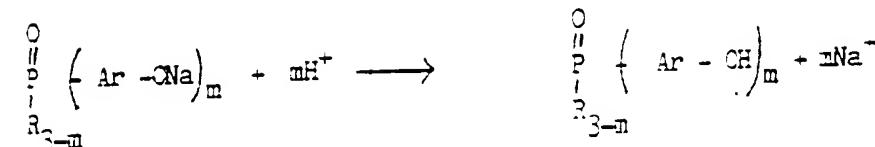


oder

15



25



30

Das Verfahren gemäß der Erfindung wird zweckmäßigerweise so durchgeführt, daß man ein Gemisch von möglichst überschüssiger gepulverter Base, z.B. Natriumhydroxid, und dem Diarylättherphosphinsulfid auf erhöhte Temperaturen, d.h. auf Temperaturen höher als 200°C, vorzugsweise 250 bis 400°C, erhitzt.

5

Die Reaktion kann in Abwesenheit eines Lösungsmittels, d.h. eines inerten Reaktionsmediums, aber auch zur besseren Durchmischung in Anwesenheit eines solchen durchgeführt

10 werden, wobei dann zweckmäßigerweise in einem geschlossenen Reaktionssystem unter einem sich einstellenden, aber relativ niedrigem Eigendruck des Systems gearbeitet wird. Zur Vermeidung unerwünschter Oxidationsreaktionen durch den Luftsauerstoff bei den hohen Temperaturen, wird das Verfahren möglichst unter einer Inertgasatmosphäre ausgeführt.

15

Als Basen werden bei der Reaktion im wesentlichen starke anorganische Basen verwendet. Anstelle von Natriumhydroxid können beispielsweise andere Alkali- bzw. Erdalkalihydroxide, wie Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid oder Bariumhydroxid, eingesetzt werden. Das angewandte Verhältnis von Base zu Ausgangsprodukt kann bei der 1- bis 6-fach stöchiometrischen Menge des basischen Reagenzes liegen.

20

Die Reaktionsdauer hängt von der Reaktivität der eingesetzten

Verbindung ab und kann in Zeitspannen von Minuten bis Stunden liegen. Auch ist die Umsetzungsdauer mit Hilfe der angewandten Temperatur steuerbar. Nach Beendung der Reaktion wird nach Abkühlung der Reaktionsmasse Wasser zugegeben und

25

diese damit in Lösung gebracht, worauf durch Zugabe von Säuren, vorzugsweise Mineralsäuren, insbesondere Salzsäure oder Schwefelsäure, unter Einstellung eines pH-Wertes < 7, die p-Hydroxyphenylphosphinoxide in Freiheit gesetzt werden.

BeispieleA) Herstellung von Bis-(p-phenoxyphenyl)phenylphosphinsulfid  
(beispielhaft für die Herstellung der Ausgangsverbindungen)

5

In einem 1 l Vierhalskolben mit Rührer, Thermometer, mit Tropftrichter und Kühler, der mit einem 10 %iger Natronlauge gefüllten Absorptionsturm verbunden war, wurden 204 g (1,2 mol) Diphenylether und 133,4 g (1,0 mol)  $\text{AlCl}_3$  vorgelegt.

10

Anschließend wurden 63,3 g (0,3 mol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSCl}_2$  innerhalb von 5 Minuten bei Raumtemperatur zugetropft. Es wurde langsam auf 130°C erhitzt und der Ansatz, bis die HCl-Entwicklung abgeklungen war (ca. 6 Stunden), bei dieser Temperatur gehalten. Das tiefblaue Reaktionsgemisch wurde

15

auf eine Mischung aus Eis und 1 n HCl gegossen, 100 ml

Methylenchlorid dazugegeben und die Phasen getrennt. Die

wässrige Phase wurde noch zweimal mit Methylenchlorid

extrahiert. Die vereinigten Methylenchloridphasen wurden im Rotationsverdampfer eingeengt und anschließend der über-

20

schüssige Diphenylether im Vakuum abdestilliert. Die

Ausbeute war praktisch quantitativ.

B) Beispiele gemäß der ErfindungBeispiel 1

25

Bis-(p-hydroxyphenyl)phenylphosphinoxid

143 g (0,3 mol) Bis-(p-phenoxyphenyl)phenylphosphinsulfid

wurden in einem 1 l Dreihalskolben, der mit Rührer und

Rückflußkühler versehen war, mit 96 g (2,4 mol) NaCH

30

(gepulvert) versetzt und 4 Stunden bei 300°C gerührt. Nach

~~- 11 -~~

Zugabe von zunächst 50 ml und nach 0,5 Stunden weiteren 250 ml Wasser wurde noch 1 Stunde am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde von wenig unlöslichen Anteilen abfiltriert, das Filtrat mit HCl angesäuert und das Produkt abgesaugt. Der hellbraune Rückstand wurde zur Entfernung des Phenols dreimal mit Wasser ausgekocht und heiß abfiltriert. Das so erhaltene Rohprodukt wurde in 200 ml Methanol gelöst, filtriert, mit  $H_2O$  wieder ausgerölt und abgesaugt. Man erhielt 89,3 g (96 %) weißes Bis-(p-hydroxyphenyl)phosphinoxid.

### Beispiel 2



Tris(p-hydroxiphenyl)phosphinoxid  
 114 g (0,2 mol) Tris-(p-phenoxyphenyl)phosphinsulfid wurden in einem 1 l Dreihalskolben, der mit Rührer und Rückflußkühler versehen war, mit 160 g (4 mol) NaOH (gepulvert) versetzt und 5 Stunden bei 300°C gerührt. Nach Zugabe von zunächst 50 ml und nach 1 Stunde weiteren 250 ml Wasser wurde noch 1 Stunde am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde von den unlöslichen Anteilen abfiltriert, das Filtrat mit HCl angesäuert und das Produkt abgesaugt. Der hellbraune Rückstand wurde zur Entfernung des Phenols dreimal mit Wasser ausgekocht und heiß abfiltriert. Das so erhaltene Rohprodukt wurde in 200 ml Methanol gelöst, filtriert, mit  $H_2O$  wieder ausgerölt und abgesaugt. Man erhielt 39 g (60 %) Tris-(p-hydroxiphenyl)phosphinoxid.